

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-190349

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

B29C 45/00
B29C 44/00
// B29K 61:04
B29K105:04

(21)Application number : 10-373282

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1998

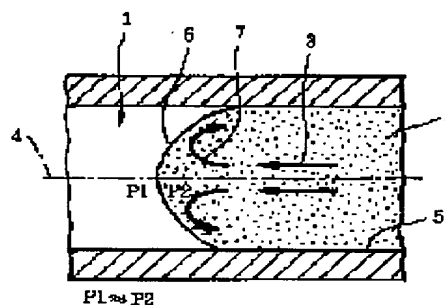
(72)Inventor : MIDORIKAWA ICHIRO
OGINO JIICHI

(54) METHOD FOR MOLDING PHENOL RESIN FOAM MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To mold even an object of large dimension at substantially the same molding cost as a foam of small dimension by injecting a material composition in the cavity of a mold pressurized by a higher gas than the atmospheric pressure in advance, and performing foaming through the release of compression gas in the mold cavity.

SOLUTION: A foaming agent-containing material composition 2 in a mold cavity(CV) 1 flows in the direction of arrow 3 most fast at the center 4 of CV1, and becomes slower as it comes near the mold surface 5, and when the composition 2 at the central part 4 has reached a floating distal end 6, it flows in the direction of the mold surface 5, and most of the flow once reaches the floating distal end 6. In injection molding using the material composition 2, gas generated from a foaming agent exists as dispersion or dissolution in the composition 2, and when reached the floating distal end 6, it flows out into CV1 near the atmosphere from the surface layer. Pressure is applied in the inside of CV1 to prevent the outflow of gas in the composition 2, foaming is conducted by releasing pressurized gas. In this manner, a foam-molded body of large dimension can be molded stably at the cost almost the same as in an object of small dimension.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-190349
(P2000-190349A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
44/00		67/22	4 F 2 1 2
// B 2 9 K 61:04			
105:04			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-373282
(22)出願日 平成10年12月28日(1998. 12. 28)

(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 緑川 一郎
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内
(72)発明者 荻野 滋一
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内
(74)代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノール樹脂発泡成形体の成形方法

(57)【要約】

【課題】 大きな寸法のフェノール樹脂発泡成形体であっても、安定的にかつ小さい寸法の発泡体と同程度の成形コストで成形できるようにする。

【解決手段】 予め大気圧以上の加圧気体で加圧した金型キャビティー内に原料組成物を注入した後、金型キャビティー内の加圧気体を放出することで発泡させて成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物を加熱された金型の金型キャビティ内に注入してフェノール樹脂発泡成形体を成形する方法において、予め大気圧以上の加圧気体で加圧した金型キャビティ内に上記原料組成物を注入した後、金型キャビティ内の加圧気体を放出することで発泡させることを特徴とするフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項2】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物を加熱された金型の金型キャビティ内に注入してフェノール樹脂発泡成形体を成形する方法において、キャビティ内に上記原料組成物を注入後、金型キャビティを拡大して発泡させることを特徴とするフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項3】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物を加熱された金型の金型キャビティ内に注入してフェノール樹脂発泡成形体を成形する方法において、金型キャビティを拡大した状態、あるいは開放状態で金型キャビティ内に上記原料組成物を注入した後、金型を型締めして原料組成物を金型キャビティ内に押し上げ、次いで金型キャビティを拡大して発泡させることを特徴とするフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項4】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物を加熱された金型の金型キャビティ内に注入してフェノール樹脂発泡成形体を成形する方法において、金型キャビティを拡大した状態、あるいは開放状態で金型キャビティ内に上記原料組成物を注入し発泡させた後、金型を型締めして原料組成物を金型キャビティ内に充填させることを特徴とするフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項5】 請求項2の方法または金型キャビティを拡大した状態で金型キャビティに原料組成物を注入する請求項3の方法において、予め大気圧以上の加圧気体で加圧した金型キャビティ内に原料組成物を注入した後、金型キャビティの拡大時に金型キャビティ内の加圧気体を放出することを特徴とするフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項6】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物が、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して50重量部以上200重量部以下の無機充填材を含有していることを特徴とする請求項1～5いずれかのフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【請求項7】 フェノール樹脂発泡体の原料組成物が、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して10重量部以上50重量部以下の補強繊維を含有していることを特徴とする請求項1～6いずれかのフェノール樹脂発泡成形体の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建築用材料として

有用なフェノール樹脂発泡成形体の成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェノール樹脂発泡体は軽量で高断熱性であることに加え、樹脂発泡体の中では低発煙性、難燃性であるという特徴を有しており、建築用断熱材等に使用されている。

【0003】 一方、樹脂等の一般的な成形方法として知られている射出成形は、複雑な形状の成形体を成形することが容易であるという特徴を有している。また、注型成形、圧縮成形等の他の成形方法に比較して成形サイクルを短くでき、自動制御化も容易であることから、最も低コスト化が可能な成形方法であるということができ

る。【0004】 上記射出成形の原理は「軟化（可塑化）させて流動性を付与した原料組成物を閉じられた金型の金型キャビティ内に射出により注入し、金型キャビティ内で固化させた後、金型を開いて取り出す。」というものであり、さらに具体的には次のような方法で行なわれている。

【0005】 樹脂原料、充填材、補強繊維等からなる原料組成物を、ホッパー等からスクリーンを内蔵する射出シリンダー内に送り込む。原料組成物を射出シリンダー内で加熱して軟化させて流動性を付与すると共に、スクリーンを回転させて射出シリンダー先端部に移送して所定量をそこに貯める。その後、スクリーンを一気に前進させて、射出シリンダー先端のノズルを通して原料組成物を閉じられた金型キャビティ内に注入する。金型キャビティ内で、熱可塑性樹脂の場合は冷却、熱硬化性樹脂の場合は加熱して原料組成物を固化させた後、これを取り出して成形体を得る。

【0006】 このような射出成形は樹脂成形の分野では広く実用化されており、熱可塑性樹脂の射出成形においては、原料組成物中に予め発泡剤を含有させておいて射出成形時にそれを発泡させる射出発泡成形技術が確立されており、射出成形により発泡成形体を得ることもできる。

【0007】 しかしながら、フェノール樹脂の如く熱硬化性樹脂の射出成形においては、従来射出成形による発泡成形体は得られておらず、フェノール樹脂発泡成形体を得ようとする場合には、射出成形以外の注型成形、圧縮成形等の成形方法を用いており、熱可塑性樹脂の発泡成形体に比較すると成形コストが高くつく問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このような点に関して、本発明者らは、射出成形に用いる原料組成物を構成する樹脂原料に特定の粘度特性を有するものを用いれば、成形コストが低い射出成形によってもフェノール樹脂発泡成形体を成形することが可能であることを見出し、低コストのフェノール樹脂発泡成形体の製造方法を提案した（特願平10-341707号）。

【0009】しかしながら、上記製造方法により、例えば投影面積が 1000 cm^2 を超えるような大きな寸法のフェノール樹脂発泡成形体を安定的に射出成形するには、一般に金型キャビティー内に原料組成物を注入するためのゲートを複数設ける必要が生じる。従って、成形時に、射出シリンダーとゲートをつなぐランナー部に滞留してロス分となる原料組成物が増えて、成形コストが高くなってしまいう問題点がある。

【0010】本発明は、上記の問題点を解決するもので、大きな寸法のフェノール樹脂発泡成形体であっても、安定的にかつ小さい寸法の発泡体と同程度の成形コストで成形できる成形方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本課題の解決のためには、原料組成物から発生する気体（発泡ガス）を極力原料組成物の中に閉じこめて原料組成物の発泡に寄与せしめること、さらには原料組成物を極力流動抵抗が小さい状態で金型キャビティー内を流動させることが重要であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】即ち、本発明は、フェノール樹脂発泡体の原料組成物を加熱された金型の金型キャビティー内に注入してフェノール樹脂発泡成形体を成形する方法であって、本発明の第一は、予め大気圧以上の加圧気体で加圧した金型キャビティー内に上記原料組成物を注入した後、金型キャビティー内の加圧気体を放出することで発泡させることに特徴を有する。本発明の第二は、キャビティー内に上記原料組成物を注入後、金型キャビティーを拡大して発泡させることに特徴を有する。本発明の第三は、金型キャビティーを拡大した状態、あるいは開放状態で金型キャビティー内に上記原料組成物を注入した後、金型を型締めして原料組成物を金型キャビティー内に押し上げ、次いで金型キャビティーを拡大して発泡させることに特徴を有する。本発明の第四は、金型キャビティーを拡大した状態、あるいは開放状態で金型キャビティー内に上記原料組成物を注入し発泡させた後、金型を型締めして原料組成物を金型キャビティー内に充填させることに特徴を有する。

【0013】また、本発明は、上記本発明の第二または金型キャビティーを拡大した状態で金型キャビティーに原料組成物を注入する本発明の第三において、予め大気圧以上の加圧気体で加圧した金型キャビティー内に原料組成物を注入した後、金型キャビティーの拡大時に金型キャビティー内の加圧気体を放出すること、フェノール樹脂発泡体の原料組成物が、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して50重量部以上2000重量部以下の無機充填材を含有していること、フェノール樹脂発泡体の原料組成物が、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して10重量部以上500重量部以下の補

強繊維を含有していることをも特徴点として含むものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】本発明におけるフェノール樹脂発泡体の原料組成物とは、発泡性で、しかも加熱硬化してフェノール樹脂発泡体を構成する、少なくともフェノール樹脂初期縮合物と発泡剤を含む組成物で、フェノール樹脂初期縮合物に、発泡剤と、必要に応じて硬化触媒、硬化剤、発泡核剤、界面活性剤、無機または有機充填材、補強繊維等を加えて均一に混合することで得られる。

【0016】上記原料組成物及びこれから得られるフェノール樹脂発泡体の例としては、次のようなものが挙げられる。

【0017】①フェノール類とホルマリン類とを塩基性触媒の存在下で縮合させて合成されるレゾール型フェノール樹脂初期縮合物に、発泡剤と、必要に応じて硬化触媒、発泡核剤、界面活性剤、無機又は有機充填材、補強繊維等とを適宜混合して得られる原料組成物を、 100°C 以下の比較的低温で発泡硬化させた発泡体。

【0018】②上記レゾール型フェノール樹脂初期縮合物に、発泡剤と、必要に応じて発泡核剤、界面活性剤、無機又は有機充填材、補強繊維等とを適宜混合して得られる原料組成物を、 100°C 以上の比較的高温で発泡硬化させた発泡体。

【0019】③フェノール類とホルマリン類とを酸性触媒の存在下で縮合させて合成されるノボラック型フェノール樹脂初期縮合物に、発泡剤と、必要に応じて硬化剤、発泡核剤、界面活性剤、無機又は有機充填材、補強繊維等とを適宜混合して得られる原料組成物を、 100°C 以上の比較的高温で発泡硬化させた発泡体。

【0020】④上記レゾール型フェノール樹脂初期縮合物及び上記ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物に、発泡剤と、必要に応じて硬化触媒、硬化剤、発泡核剤、界面活性剤、無機又は有機充填材、補強繊維等とを適宜混合して得られる原料組成物を、適当な温度で発泡硬化させた発泡体。

【0021】上記フェノール類とは、フェノールの他、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノ、ビスフェノール類等が含まれる。ホルマリン類とは、ホルムアルデヒドの他、バラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、アセトアルデヒド、アセタール類等が含まれる。

【0022】なお、レゾール型フェノール樹脂初期縮合物、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物は、その合成の際に、尿素、尿素誘導体、アニリン、メラミン、アンモニア等を添加して変性させたものであってもよい。

【0023】発泡剤とは、揮発性有機化合物や加熱によ

り分解して気体を発生する化合物（以下「分解型化合物」と称す。）である。具体的には、揮発性有機化合物としては、トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、テトラフルオロエタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素及びその誘導体やブタン、ペンタン、ヘキサン等のハロゲンを含む炭化水素が例示できる。また分解型化合物としては、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、パラトルエンスルホニルヒドラジド、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等が例示できる。発泡剤は単独で使用しても良いし、2種類以上のものを混合して使用しても良い。

【0024】発泡剤の添加量は、主に、所望するフェノール樹脂発泡成形体の密度により決定されるが、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して、3~40重量部にすることが好ましく、より好ましくは5~30重量部である。また、発泡核剤としてタルク、ゼオライト等を使用することも好ましい。

【0025】界面活性剤の使用も好ましい。中でも、ノニオン系界面活性剤の使用が有効であり、具体的には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるアルキレンオキシドや、アルキレンオキシドとヒマシ油の縮合物、またはアルキレンオキシドとノニルフェノール、ドデシルフェノールのようなアルキルフェノールとの縮合物、さらにはポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコン系化合物、ポリアルコール類等が例示できる。

【0026】硬化触媒とは添加によりレゾール型フェノール樹脂初期縮合物の架橋硬化反応を進行させ得る化合物で、具体的には硫酸、リン酸等の無機酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が例示できる。

【0027】硬化触媒の添加量は、レゾール型フェノール初期縮合物100重量部に対して2~50重量部が好ましい。

【0028】硬化剤とは、加熱により分解しノボラック型フェノール樹脂縮合物と架橋硬化反応をし得る化合物で、ヘキサメチレンテトラミン、パラフォルムアルデヒド、メチラル、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、トリメチロールホスフィン、S-トリアジン等が例示できる。なお、分解に際して気体を発生する硬化剤を用いる場合には、この気体により原料組成物を発泡させることも可能である。即ち、この硬化剤を発泡剤としても機能させることもできる。

【0029】硬化剤の添加量は、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して3~20重量部

であることが好ましい。

【0030】また、本発明においては、特に無機充填材を加えた原料組成物を用いることが好ましい。無機充填材を使用することにより、得られる成形体の難燃性や剛性を高めることができる。この無機充填材とは、無機成分で構成されている粉末や発泡粒等である。具体例を挙げれば、炭酸カルシウム、珪石粉、珪砂、タルク、マイカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、ワラストナイト、ガラス粉、ガラスビーズ、フライアッシュ、シリカフューム、石膏、ホウ砂、スラグ、ポルトランドセメント、アルミナセメント等の無機粉末や、パーライト、シラスバルーン、ガラスバルーン、フライアッシュバルーン、セラミックスバルーン、パーミキュライト等の無機発泡粒を例示できる。無機充填材は単独で使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0031】無機充填材の添加量は、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して50~2000重量部が適当であり、70~1000重量部であることが好ましく、100~800重量部であることがより好ましく、200~500重量部であることが特に好ましい。無機充填材の添加量が少なすぎると、含有によるメリットが得にくい。一方、無機充填材の添加量が多すぎると、原料組成物が流動性に乏しくなり、原料組成物を後述する方法で金型キャビティー内に注入することが困難になりやすい。

【0032】また、本発明においては、充填材として合成樹脂粉末、合成樹脂発泡粒等の有機充填材を使用しても良いが、その添加量はフェノール樹脂初期縮合物より多少少なくすることが好ましい。

【0033】さらに本発明においては、補強繊維を加えた原料組成物を用いることが好ましい。補強繊維として具体例を挙げれば、ガラス繊維、セラミックス繊維、カーボン繊維、ロックウール、バルブ、ビニロン繊維、アラミド繊維等を例示できる。これら繊維の形態には特に制限はなく、従来知られているもの、例えばフィラメント状、ロービング状、チョップドストランド状等のもの何れもが使用できる。補強繊維を含有することにより、得られる発泡成形体の曲げ強度や耐衝撃性等を向上させることができる。

【0034】なお、補強繊維で補強された発泡成形体を得る場合には、補強繊維を原料組成物中に混合せず、クロス状のものやマット状のものを予め金型キャビティー内に配置しておき、そこに原料組成物を注入して発泡硬化させて発泡成形体を成形しても良い。

【0035】補強繊維の添加量は、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して10~500重量部にすることが好ましく、20~400重量部であることがさらに好ましく、30~300重量部であることが特に好ましい。補強繊維の添加量が多すぎると、原料組成物を後

述する方法で金型キャビティー内に注入することが困難になりやすい。また、添加量が少なすぎると、補強繊維を添加したことによる補強効果が得にくくなる。

【0036】本発明の成形方法では、以上のような各原料をまず均一に混合して原料組成物を得る。その際、各原料の添加順序については特に制限はないが、無機又は有機充填材や補強繊維を添加する場合は、まずフェノール樹脂初期縮合物と無機又は有機充填材や補強繊維以外の添加物（発泡剤、硬化触媒、硬化剤、発泡核剤、界面活性剤等）を均一になるまで混合した後に、無機又は有機充填材や補強繊維を添加してさらに均一になるまで混合して原料組成物とすることが好ましい。

【0037】混合方法については、均一な混合ができるのであれば特に制限はなく、従来公知の方法、即ちピン型ミキサー、ニーダー、加圧型ニーダー、ロール型ミキサー、プラネタリー型ミキサー、ホバート型ミキサー、アイリッヒミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサー、V型ミキサー等による混合を適宜選択すればよい。ただし、無機発泡粒、合成樹脂発泡粒、補強繊維等を添加する場合は、それらの破壊、切断を抑制するために、ニーダー、加圧型ニーダー、プラネタリー型ミキサー、ホバート型ミキサー、オムニミキサー、V型ミキサー等による混合が好ましい。

【0038】また、混合は、原料組成物に含有される発泡剤の少なくとも1種類は気体を発生することがなくかつ硬化剤を含有する場合には硬化剤が分解しない温度範囲で行うことが好ましい。さらに、フェノール樹脂初期縮合物が液状になる温度範囲で行うことが好ましい。

【0039】次いで、原料組成物を射出シリンダーまたは押出機に投入し、その中で加熱して、原料組成物を軟化させ流動性を有する状態にする。ただし、射出シリンダーまたは押出機内での加熱は、原料組成物が含有する発泡剤が気体を発生しない温度範囲で行うことが好ましい。また、混合が終了した段階ですでに原料組成物が流動性を有している場合には、必ずしも射出シリンダーまたは押出機内で加熱する必要はない。即ち、射出シリンダーまたは押出機内の温度を室温のままにしておいても良い。

【0040】ここで、射出シリンダーとは、従来樹脂の射出成形で用いられているものを意味し、押出機とは従来樹脂の押出成形で用いられているものを意味する。また、原料組成物が流動性を有する状態とは、射出シリンダーを用いる場合は射出シリンダーの先端からの射出が可能な状態を意味し、押出機を用いる場合は押し出しが可能な状態を意味する。

【0041】その後、射出シリンダーまたは押出機により、原料組成物を、それが含有する発泡剤が気体を発生する温度（複数種類の発泡剤を含有する場合にはすべての発泡剤が気体を発生する温度）に保持した金型の金型キャビティー内に注入する。そこで発泡剤が発生する気

体により気泡構造を形成すると共に、原料組成物を硬化させてフェノール樹脂発泡成形体とした後、金型を開いて当該成形体を得る。

【0042】本発明の成形方法は、このような成形方法において、原料組成物が含有する発泡剤が発生する気体を極力原料組成物中に閉じ込め、原料組成物の発泡に寄与せしめること、さらに原料組成物を極力流動抵抗が小さい状態で金型キャビティー内を流動させることが重要であるという観点から、従来のフェノール樹脂発泡成形体の成形で行われていない特定の操作を行うことにより、大きな寸法のフェノール樹脂発泡成形体であっても、安定的にかつ小さい寸法の発泡成形体と同程度の低コストで成形することを可能にしたものである。

【0043】以下、本発明の成形方法における特徴的部分を図面を用いて説明する。

【0044】図1は発泡剤を含有する原料組成物が金型キャビティー1内を流動する一般的な様子を示す。

【0045】図1において、金型キャビティー1内を、発泡剤を含有する原料組成物2が矢印3の方向へ流動している。原料組成物2の流動速度は金型キャビティー1の中心4付近で最も速く、金型面5に近づくほど遅くなり、金型面5に接する部分はほとんど流動しない。金型キャビティー1の中心4部分を流動する原料組成物2は、流動先端（以下フローフロントと称す）6に達すると、金型面5方向（矢印7の方向）へ向かって流れる。この流れにより、原料組成物2の多くは一旦フローフロント6に達することになる。

【0046】発泡剤を含有する原料組成物2を用いた射出成形において、発泡剤が気化または分解して発生した気体は、原料組成物2中に圧縮微分散された状態または溶解した状態で存在し、フローフロント6に達するとフローフロント6の原料組成物2の表面層を食い破って、大気圧に近い金型キャビティー1内に流出する。流出する気体の量は、発泡剤が発生する気体による体積膨張で原料組成物2が流動する距離が長いほど多くなるといえる。大きな寸法の発泡成形体を本発明者等の先願の方法で金型に複数のゲートを設けずに射出成形する場合には、発泡剤が発生する気体による体積膨張で原料組成物2が流動する距離が長くなるため、流出する気体の量が非常に多くなり、安定的に発泡成形体を成形することが困難になる。

【0047】図2は本発明の第一の例を示す。即ち、金型キャビティー1内を予め大気圧以上の加圧気体により加圧状態にしておき、原料組成物2を金型キャビティー1内に注入した後、金型キャビティー1内の加圧気体を放出することで発泡させる成形方法である。

【0048】金型キャビティー1内を加圧状態に保持することにより、発泡剤の気化または分解により原料組成物2中に発生した気体がフローフロント6を食い破って流出するのを防ぎ、気体を有効に使うことができる。金

型キャビティー1内に予めかける気体圧力P1とフローフロント6部分の気体圧力P2が等しければ、フローフロント6から流出する気体はなくなる。金型キャビティー1内に予めかける気体圧力P1が低くても、大気圧以上に圧力をかければそれ相応にフローフロント6から気体が流出するのを防ぐことができる。

【0049】金型キャビティー1内に予めかける気体圧力P1は大気圧以上、好ましくは(大気圧+0.5)MPa以上、さらに好ましくは(大気圧+0.7~1.0)MPaである。金型キャビティー1内を加圧状態にする加圧気体の種類は、成形時に気体として存在し得る物質であり、好ましくは空気、窒素、二酸化炭素等である。

【0050】注入した原料組成物2の発泡は、完全に発泡していない状態では、金型キャビティー1内を満たすのに不十分な体積量の原料組成物2を金型キャビティー1内に注入した後、金型キャビティー1内の加圧気体を金型キャビティー外へ放出させることで行うが、加圧気体を放出させる前に原料組成物2に一部の発泡が起こっていても良い。その後、原料組成物2を硬化させて発泡成形体を得る。金型キャビティー1内への原料組成物2の注入には射出シリンダーを用いる。

【0051】図3及び図4は本発明の第二の例及びその変形例を示す。即ち、金型キャビティー1内に原料組成物2を注入後、金型キャビティー1を拡大して発泡させる成形方法である。

【0052】図3において、固定側金型8と移動側金型9で形成される金型キャビティー1内に原料組成物2をゲート10から注入し(3-1)、次いで移動側金型9を後退させて金型キャビティー1を拡大し、拡大した金型キャビティー1の拡大容量分だけ発泡させ、さらに硬化させて発泡成形体11を得る(3-2)成形方法である。

【0053】金型キャビティー1内への原料組成物2の注入には射出シリンダー12を用い、その注入量は、原料組成物2が完全に発泡しない状態で金型キャビティー1内を満たすに十分な体積量であっても不十分な体積量であっても良いが、十分な体積量であることが好ましい。また、金型キャビティー1を拡大する前に原料組成物2に一部の発泡が起こっていても良い。さらに、原料組成物2を注入するに先立ち、金型キャビティー1内を前述の加圧気体で大気圧以上に加圧状態にしておくことが好ましい。この場合、金型キャビティー1の拡大時(拡大開始直前、拡大開始中または拡大完了直後)に、金型キャビティー1内の加圧気体を放出することで円滑な発泡を行うことができる。

【0054】図4は、円柱状の金型キャビティー1内にその金型キャビティー1より小さい径の円柱状の挿入体13を配置した状態で原料組成物2を注入し(4-1)、次いで挿入体13を金型キャビティー1より後退させて、この後退により金型キャビティー1が拡大した

容量だけ発泡させ、さらに硬化させて円柱状発泡成形体11を得る(4-2)成形方法である。この場合においても、金型キャビティー1内への原料組成物2の注入には射出シリンダー12を用い、その注入量は、原料組成物2が完全に発泡しない状態で金型キャビティー1内を満たすに十分な体積量であっても不十分な体積量であっても良いが、十分な体積量であることが好ましい。また、金型キャビティー1を拡大する前に原料組成物2に一部の発泡が起こっていても良い。さらに、原料組成物2を注入するに先立ち、金型キャビティー1内を前述の加圧気体で大気圧以上に加圧状態にしておくことが好ましい。この場合、挿入体13の後退による金型キャビティー1の拡大時に、金型キャビティー1内の加圧気体を放出することで円滑な発泡を行うことができる。

【0055】図5は本発明の第三の例を示す。即ち、金型キャビティー1を拡大した状態あるいは開放状態で、金型キャビティー1内に原料組成物2を注入した後、金型を型締めして原料組成物2を金型キャビティー1内に押し上げ、次いで金型キャビティー1を拡大して発泡させる成形方法である。

【0056】図5において、キャビティー側金型14とコア側金型15との間に、射出シリンダーまたは押出機16を配置して、流動性を付与した原料組成物2を金型キャビティー側金型14内に注入し(5-1)、次いで射出シリンダーまたは押出機16をキャビティー側金型14とコア側金型15との間から出して金型を型締めし(5-2)、原料組成物2を金型キャビティー1内に押し上げる(5-3)。この段階で、金型キャビティー1内は原料組成物2で完全に満たされていても良いし完全には満たされていなくても良いが、完全に満たされることが好ましい。また、原料組成物2に一部の発泡が起こっていても良い。次いで、コア側金型15を後退させて金型キャビティー1を拡大して原料組成物を発泡させ、さらに硬化させて発泡成形体11を得る(5-4)。

【0057】図5において示したような成形においては、キャビティー側金型14とコア側金型15とを固定して射出シリンダーまたは押出機16を移動式にしても良いし、その逆にしても良い。またコア側金型15と射出シリンダーまたは押出機16を固定し、キャビティー側金型14を移動式にしても良い。さらに、キャビティー側金型14、コア側金型15、射出シリンダーまたは押出機16をすべて移動式にしても良い。

【0058】図5においては圧縮成形を利用しているが、射出成形を利用して同様の成形を行うこともできる。つまり、拡大した金型キャビティー内に射出シリンダーから原料組成物を注入し、次いで金型を型締めして、原料組成物を金型キャビティー内に押し広げた後、再び金型キャビティーを拡大して原料組成物を発泡させ、さらに硬化させることで発泡成形体を得ることができる。この場合においても、金型キャビティー内を予め加圧気

体で加圧しておくことが好ましいのは同様である。

【0059】図3～図5で示した成形方法では、原料組成物を金型面に強く押しつけることができ、型表面転写性が良くなる。また、図5に示した成形方法は、発泡成形体11の表面に緻密なスキン層を形成するのに有効である。

【0060】図6は本発明の第四の例を示す。即ち、金型キャビティー1を拡大した状態、あるいは開放状態で金型キャビティー1内に原料組成物を注入し発泡させた後、金型を型締めして原料組成物2を金型キャビティー1内に充満させる成形方法である。

【0061】図6において、キャビティー側金型14とコア側金型15との間に、射出シリンダーまたは押出機16を配置させて、原料組成物2をキャビティー側金型14内に注入し(6-1)、金型キャビティー1を拡大した状態、あるいは開放状態のまま原料組成物2を発泡させる(6-2)。次いで、射出シリンダーまたは押出機16を出し、金型を型締めし(6-3)、金型キャビティー1内に発泡した原料組成物2を充満させた後、硬化させて発泡成形体を得る(6-4)成形方法である。なお、キャビティー側金型14とコア側金型15との間から射出シリンダーまたは押出機16を出す操作は、原料組成物2の注入直後から金型の型締めをするまでの間の適当な時に行えば良い。

【0062】図6において示したような成形においても、キャビティー側金型14とコア側金型15とを固定して射出シリンダーまたは押出機16を移動式にしても良いし、その逆にしても良い。またコア側金型15と射出シリンダーまたは押出機16を固定し、キャビティー側金型14を移動式にしても良い。さらに、キャビティー側金型14、コア側金型15、射出シリンダーまたは押出機16をすべて移動式にしても良い。

【0063】図6においては圧縮成形を利用しているが、射出成形を利用して同様の成形を行うこともできる。つまり、拡大した金型キャビティー内に射出シリンダーから原料組成物を注入し、金型キャビティーを拡大した状態のまま原料組成物を発泡させ、次いで型締めて、発泡した原料組成物を金型キャビティー内に充満させた後、硬化させることで発泡成形体を得ることができる。

【0064】図5、図6に示した成形方法は、原料組成物を流動抵抗が小さい状態で金型キャビティー内を流動させることができるため、大きな寸法の発泡体をより安定的に成形することが可能になる。

【0065】なお、上記本発明による成形方法は、多量の無機または有機充填材や補強繊維等を含有する原料組成物からフェノール樹脂発泡成形体を安定的に成形するのに有効な成形方法である。

【0066】

【実施例】次に実施例および比較例によって本発明をさ

らに詳細に説明する。

【0067】なお、実施例および比較例中に記載の％は重量％を表す。

【0068】実施例1

ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物(旭有機材工業(株)製「AK-2」)100重量部、発泡剤としてN、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン(永和化成工業(株)製「セルラーD」)8重量部、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン10重量部、界面活性剤としてエチレンオキサイドとプロピレンオキサライドの共重合体であるアルキレンオキサイド(日本油脂(株)製「プロノン208」)1重量部を加圧型ニーダー(株)モリヤマ製を用いて95℃で15分間加熱混合後、冷却し粉碎して粉末状組成物を得た。

【0069】発泡剤であるセルラーDは分解型化合物で、フェノール樹脂初期縮合物中での発泡温度は125℃である。

【0070】この粉末状組成物を原料組成物として用い、450×450×5mm(投影面積2025cm²)の平板成形用金型を組み込んだ射出成形機(日精樹脂工業(株)製「FN5000/K」)を用いてフェノール樹脂発泡成形体を成形した。成形は、金型キャビティー内を予め窒素で(大気圧+3)MPaの加圧状態にしておき、この加圧された金型キャビティー内に流動化させた上記原料組成物を注入した後、金型キャビティー内の窒素を放出することで行った。なお、射出シリンダー内の温度は、後部(ホッパー側)45℃、中部75℃、先端部95℃とし、金型の温度は180℃とした。

【0071】金型を開いたところ、金型の内寸通りの寸法で嵩密度が0.21g/cm³の平板状フェノール樹脂発泡成形体を得られた。

【0072】実施例2

粉末状レゾール型フェノール樹脂初期縮合物(旭有機材工業(株)製「AKK-2」)100重量部、発泡剤としてN、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン(永和化成工業(株)製「セルラーD」)10重量部、界面活性剤としてエチレンオキサイドとプロピレンオキサライドの共重合体であるアルキレンオキサイド(日本油脂(株)製「プロノン208」)1重量部、炭酸カルシウム(備北粉化工業(株)製「BF100」)150重量部をV型ミキサー(株)入江商会製で均一になるまで混合した。この混合粉末を鉄板上に拡げさらにその上に鉄板を乗せて鉄板に挟んだ状態にし、95℃に加熱した加熱プレス機(株)山本鉄工所製)内で加熱プレスし、フェノール樹脂初期縮合物を溶融させて混合粉末を一体化して板状にした。そして、この板状物を冷却し粉碎して、粉末状組成物を得た。

【0073】次に、この原料組成物を射出シリンダーを用いて、閉じた状態の450×450×5mmの平板成形用金型の金型キャビティー内に注入し、その後金型キ

ャビティーを拡大して原料組成物を発泡させて、フェノール樹脂発泡成形体を成形した。成形は、上記金型を組み込んだ射出成形機（日精樹脂工業（株）製「FN5000/K」）を用いて行い、射出シリンダー内の温度は、後部（ホッパー側）45℃、中部80℃、先端部100℃とし、金型の温度は180℃とした。

【0074】金型を開いたところ、金型の内寸通りの寸法で嵩密度が 0.54 g/cm^3 の平板状フェノール樹脂発泡成形体を得られた。

【0075】実施例3
ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物（旭有機材工業（株）製「AK-2」）100重量部、発泡剤としてN、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン（永和化成工業（株）製「セルラーD」）10重量部、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン10重量部、界面活性剤としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるアルキレンオキシド（日本油脂（株）製「プロノン208」）1重量部を加圧型ニーダー

（（株）モリヤマ製）を用いて95℃で15分間加熱混合後、冷却し粉碎して粉末状組成物を得た。

【0076】この粉末状組成物100重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製「ハイジライト H-31」）250重量部、ガラス繊維（日本板硝子（株）製「RES-03BM」）50重量部をV型ミキサー（入江商会（株）製）で均一になるまで混合して原料組成物を得た。

【0077】この原料組成物を射出シリンダー（日精樹脂工業（株）製）を用い、加熱プレス機（山本鉄工所（株）製）に組み込んだ開放状態の平板成形用金型中に注入した。その後、射出シリンダーを加熱プレス機の外に移動し、金型を型締めして原料組成物を金型キャビティー内に押し上げ、次いで金型キャビティーを拡大して原料組成物を発泡させて、フェノール樹脂発泡成形体を成形した。この金型のコア側金型面には深さ10mmの凹凸模様が付与されており、金型キャビティーの内寸は $900 \times 900 \times 8 \sim 18\text{ mm}$ （投影面積 8100 cm^2 ）であり、金型の温度は180℃とした。また、射出シリンダー内の温度は、後部（ホッパー側）45℃、中部75℃、先端部95℃とした。

【0078】金型を開いたところ、コア側金型面の凹凸模様がきちんと転写され、金型の内寸通りの寸法で、嵩密度が 0.66 g/cm^3 の平板状フェノール樹脂発泡成形体を得られた。

【0079】実施例4
攪拌機付反応装置に、フェノール1000重量部、37%ホルマリン1680重量部、20%水酸化ナトリウム水溶液55重量部を加え、85℃の温度で攪拌しながら1時間40分間反応させた後、50%パラトルエンホルホン酸一水和物水溶液を添加してこの反応液のpHを6に調整した。その後、減圧下で脱水処理して液状レゾー

ル型フェノール樹脂初期縮合物を得た。

【0080】この液状レゾール型フェノール樹脂初期縮合物100重量部、発泡剤としてノルマルペンタン（沸点36℃）12重量部、硬化触媒としてパラトルエンホルホン酸一水和物20重量部、界面活性剤としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるアルキレンオキシド（BASF社製「ブルニックP127」）2重量部をアイコーケミカルミキサー

（（株）愛工舎製作所製）に投入し、20℃の室温中で1分間混合して組成物を得た後、さらにワラストナイト（川鉄工業（株）製「FG-20」）500重量部を添加して1分間混合して均一に混合された原料組成物を得た。

【0081】この原料組成物を二軸押出機（（株）プラスチック工学研究所製）を用い、加熱プレス機（山本鉄工所（株）製）に組み込んだ開放状態の平板成形用金型中に注入し、開放状態のまま原料組成物を発泡させた。その後、二軸押出機を加熱プレス機の外に移動し、金型を型締めして、発泡した原料組成物を金型キャビティー内に充填させた。金型の金型キャビティーの内寸は $900 \times 900 \times 8\text{ mm}$ であり、金型の温度は65℃とした。また二軸押出機内の温度は室温とした。

【0082】金型を開いたところ、金型の内寸通りの寸法で、嵩密度が 0.48 g/cm^3 の平板状フェノール樹脂発泡成形体を得られた。

【0083】比較例

金型キャビティー内を予め加圧状態にしなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で平板状フェノール樹脂発泡成形体を成形した。

【0084】金型を開いたところ、原料組成物は金型キャビティー内に完全に充填されておらず、金型キャビティーの内寸通りの平板状フェノール樹脂発泡成形体は得られなかった。

【0085】

【発明の効果】本発明は、以上説明した通りのものであり、従来は安定的にかつ低コストで成形することが困難であった大きな寸法のフェノール樹脂発泡成形体を、安定的にかつ小さな寸法のものと同程度の低コストで成形することを可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】発泡剤を含有する原料組成物が金型内を流動する一般的な様子を示す図である。

【図2】本発明の第一の例を示す図である。

【図3】本発明の第二の例を示す図である。

【図4】本発明の第二の例の変形例を示す図である。

【図5】本発明の第三の例を示す図である。

【図6】本発明の第四の例を示す図である。

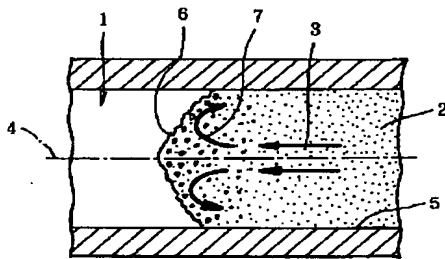
【符号の説明】

1 金型キャビティー

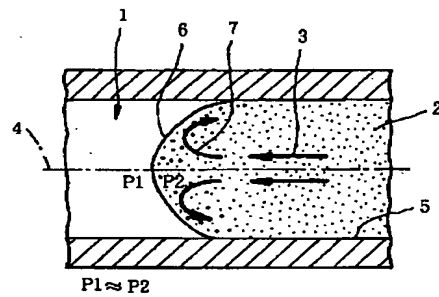
2 原料組成物

- | | |
|------------------------------|------------------|
| 3 原料組成物の流動方向を示す矢印 | 10 ゲート |
| 4 金型キャビティーの中心 | 11 発泡成形体 |
| 5 金型面 | 12 射出シリンダー |
| 6 原料組成物の流動先端（フローフロント） | 13 円柱状の挿入体 |
| 7 フローフロント付近での原料組成物の流動方向を示す矢印 | 14 キャビティー側金型 |
| 8 固定側金型 | 15 コア側金型 |
| 9 移動型金型 | 16 射出シリンダーまたは押出機 |

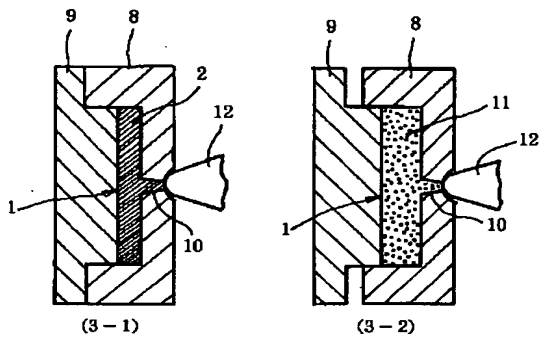
【図1】



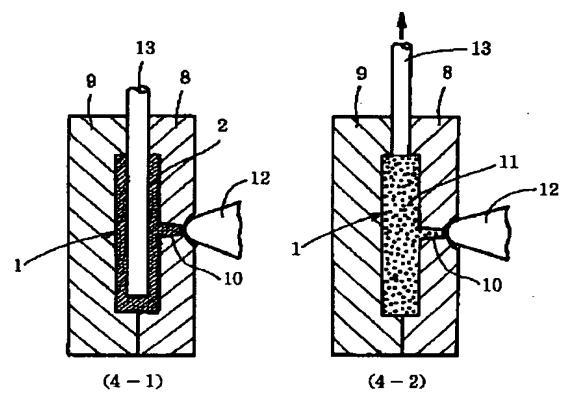
【図2】



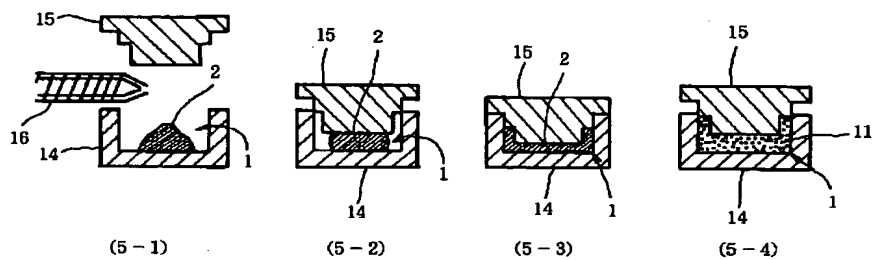
【図3】



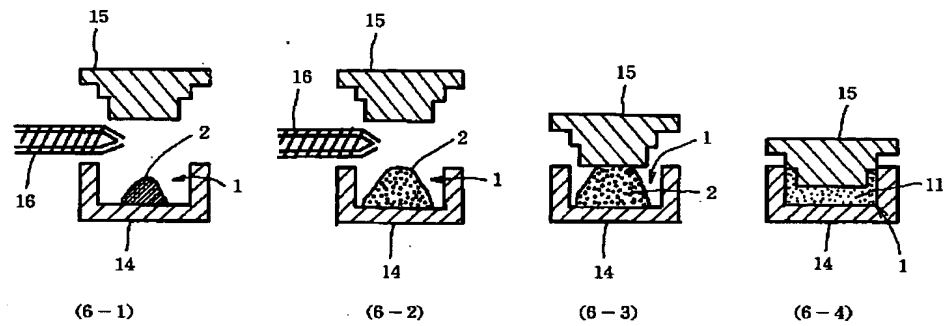
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F206 AA37 AB11 AD16 AG20 AH47
JA04 JN27 JN32 JN33 JN35
4F212 AA37 AB02 AB03 AB10 AG20
AH47 UA17 UB01 UF06 UN11